

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03147322  
PUBLICATION DATE : 24-06-91

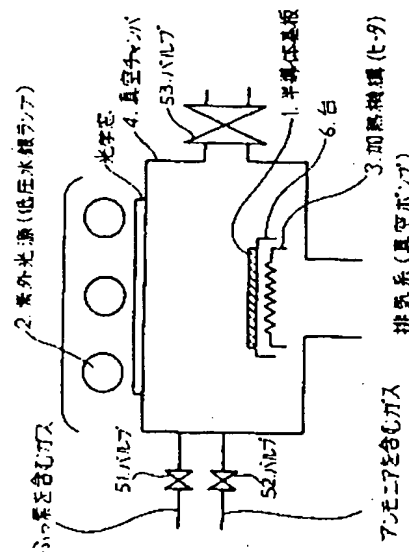
APPLICATION DATE : 01-11-89  
APPLICATION NUMBER : 01285401

APPLICANT : FUJITSU LTD;

INVENTOR : AOYAMA ATSUYUKI;

INT.CL. : H01L 21/304 H01L 21/302

TITLE : MANUFACTURE OF  
SEMICONDUCTOR DEVICE



**ABSTRACT :** **PURPOSE:** To obtain a clean surface by a method wherein a semiconductor substrate whose silicon surface has been cleaned by using a fluorine-based gas is exposed to a gas containing ammonia so that a spontaneous oxide film and residual fluorine atoms on the surface of the semiconductor substrate can be removed.

**CONSTITUTION:** A spontaneous oxide film on the surface of a semiconductor substrate 1 is removed by a first process to expose the substrate to fluorine atoms, at this time, the fluorine atoms are left on the surface. In a second process to expose the semiconductor substrate to a gas containing ammonia, the ammonia is reacted with the residual fluorine atoms, and compounds such as  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_2\text{F}$  and the like are produced; the compounds are separated into a gaseous phase. Thereby, a clean semiconductor surface is obtained. The first and second processes are executed at room temperature and can reach their aim. However, in order to achieve the aim in a short time, the semiconductor substrate 1 is irradiated with ultraviolet rays during the first process or the second process.

**COPYRIGHT:** (C)1991, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-147322

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/304  
21/302

識別記号

3 4 1 D  
N

庁内整理番号

8831-5F  
8122-5F

⑬ 公開 平成3年(1991)6月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑰ 特 願 平1-285401

⑱ 出 願 平1(1989)11月1日

⑲ 発 明 者 青 山 敬 幸 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑳ 出 願 人 富 士 通 株 式 会 社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 井 桁 貞 一

明 細 書

1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 表面に酸化膜の形成された半導体基板(1)を、ふっ素原子を含むガス中に曝す第1の工程と、該半導体基板(1)をアンモニアを含むガス中に曝す第2の工程とを含み、該第1の工程ののちに該第2の工程を行うか、或いは該第1の工程と該第2の工程を同時に行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。  
(2) 請求項1記載の半導体装置の製造方法において、少なくとも該第1の工程中或いは該第2の工程中に、該半導体基板(1)に紫外線照射を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(概要)

半導体装置の製造方法に係り、特にシリコンウエハの清浄表面形成方法に関し、

半導体基板表面に自然酸化膜や残留ふっ素原子の

ない半導体基板を得ることを目的とし、

表面に酸化膜の形成された半導体基板を、ふっ素原子を含むガス中に曝す第1の工程と、該半導体基板をアンモニアを含むガス中に曝す第2の工程とを含み、該第1の工程ののちに該第2の工程を行うか、或いは該第1の工程と該第2の工程を同時に行う半導体装置の製造方法により構成する。

また、上記において、少なくとも該第1の工程中或いは該第2の工程中に、該半導体基板に紫外線照射を行う半導体装置の製造方法により構成する。

(産業上の利用分野)

本発明は半導体装置の製造方法に係り、特にシリコンウエハの清浄表面形成方法に関する。

(従来の技術)

シリコンウエハの自然酸化膜を除去するプロセス

## 特開平3-147322 (2)

スは、エピタキシャル成長の前処理やコンタクト形成の前処理等として将来のULSI製造において重要なプロセスとなる。自然酸化膜を除去しシリコンの清浄表面を得るプロセスでは、低温化が望まれている。

最近になって、HF等のふっ素系ガスを用いる方法が研究されているが、この方法では自然酸化膜除去後にシリコン表面にふっ素原子が残留してしまい、このふっ素原子が除去し難いという問題が生じていた。例えば、シリコンのホモエピタキシーへこの技術を応用すると、シリコン表面の残留ふっ素原子が欠陥発生の原因となっていた。

### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、ふっ素系ガスを用いてシリコン表面を清浄化した後残留するふっ素原子を、低温で除去する方法を提供することを目的とする。

### 〔課題を解決するための手段〕

上記課題は、表面に酸化膜の形成された半導体

基板1を、ふっ素原子を含むガス中に曝す第1の工程と、該半導体基板1をアンモニアを含むガス中に曝す第2の工程とを含み、該第1の工程のうちに該第2の工程を行うか、或いは該第1の工程と該第2の工程を同時に行う半導体装置の製造方法によって解決される。

また、前記の方法において、少なくとも該第1の工程中或いは該第2の工程中に、該半導体基板1に紫外線照射を行う半導体装置の製造方法によって解決される。

### 〔作用〕

半導体基板1を、ふっ素原子を含むガス中に曝す第1の工程で表面の自然酸化膜が除去されるが、その時表面にふっ素原子が残留する。その半導体基板をアンモニアを含むガス中に曝す第2の工程では、アンモニアが残留しているふっ素原子と反応して、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_3\text{F}$ 等の化合物を生成し、これらの化合物が気相中に脱離する。このようにして、清浄な半導体表面が得られる。

第1の工程及び第2の工程を同時に行ってもよく、この場合は自然酸化膜の除去とふっ素原子の除去が同時に進行し、清浄な半導体表面が得られる。

第1の工程及び第2の工程は、常温で行って目的を達成することができるが、さらに短時間で目的を達成するために、第1の工程中或いは該第2の工程中に、半導体基板1に紫外線照射を行う。

紫外線照射は自然酸化膜の除去やふっ素原子の脱離等の反応を促進し、処理時間を短縮する。

### 〔実施例〕

第1図は本発明を実施するための装置を示し、1は半導体基板、2は紫外光源、3は加熱機構、4は真空チャンバ、51、52、53はバルブ、6は台を表す。

以下、この装置を用いて行った実施例について説明する。

#### 実施例1

厚さ約10Åの自然酸化膜の形成されたシリコ

ンウエハ1を台6上に搭載し、真空チャンバ4を排気した後バルブ51を開いてふっ素ガス( $\text{F}_2$ )を真空チャンバ4内に導入し、常圧とし、シリコンウエハ1をその雰囲気中に10分間曝した。

次に、真空チャンバ4を排気した後バルブ52を開いてアンモニアガスを導入し2.5 Torrの減圧状態にし、この雰囲気中にシリコンウエハ1を20分間曝した。

その後、シリコンウエハ1を真空チャンバ4から取り出し、ESCAによる表面分析を行ったところ、酸素、ふっ素ともバックグラウンドより大きい量を見出すことができなかった。

なお、ふっ素ガスはネオン( $\text{Ne}$ )、アルゴン( $\text{Ar}$ )等の不活性ガスで希釈してもよく、ふっ素ガスに替えてふっ化水素ガスを使用してもよく、アンモニアガスは水素ガス( $\text{H}_2$ )を混合してもよい。

さらに、ふっ素を含むガスとアンモニアを含むガスを同時に供給して、それらの混合雰囲気中にシリコンウエハ1を曝す処理方法でも、自然酸化膜

特開平3-147322(3)

を除去しふっ素原子の残留を阻止することが可能であった。

実施例Ⅱ

厚さ約10Åの自然酸化膜の形成されたシリコンウエハ1を台6上に搭載し、真空チャンバ4を排気した。低圧水銀ランプ2により、紫外光をシリコンウエハ1に照射した状態でバルブ51を開き、ふっ素ガス(F<sub>2</sub>)を真空チャンバ4内に導入し、常圧とし、シリコンウエハ1をその雰囲気中に10分間曝した。

次に、真空チャンバ4を排気した後、紫外線ランプ2を点灯したままバルブ52を開いてアンモニアガスを導入し2.5 Torrの減圧状態にし、この雰囲気中にシリコンウエハ1をその雰囲気中に20分間曝した。

その後、シリコンウエハ1を真空チャンバ4から取り出し、ESCAによる表面分析を行ったところ、酸素、ふっ素ともバックグラウンドより大きい量を見出すことができなかった。

なお、紫外光源はF<sub>2</sub>やH FなどのF系ガス及

びアンモニアガスの吸収帯と一致する波長を持つものがよく、低圧水銀ランプはその例である。紫外線照射は、ふっ素ガスによる自然酸化膜除去の際、あるいはアンモニアガスによるふっ素原子除去の際のいずれか一方だけ行ってもよい。

また、紫外線照射に替えて、シリコンウエハ1を加熱機構3により加熱することにより、反応を促進することができる。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、半導体基板表面の自然酸化膜を除去し、さらにふっ素原子が残留することを防止して清浄な表面を得ることができる。

本発明を、例えば、シリコンのホモエピタキシーに応用する場合、ふっ素原子に起因する欠陥をなくすることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための装置

である。

図において、

1は半導体基板であってシリコンウエハ、

2は紫外光源であって低圧水銀ランプ、

3は加熱機構であってヒータ、

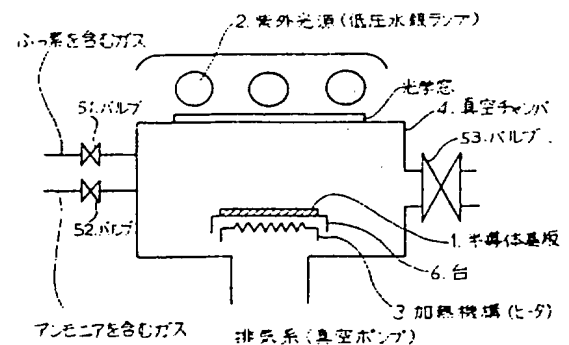
4は真空チャンバ、

51, 52, 53はバルブ、

5は台

を表す。

代理人 弁理士 井桁貞一



本発明を実施するための装置

第1図